

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.**

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-328345

(43)Date of publication of application : 27.11.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/00

B41J 2/01

// D21H 19/48

D21H 27/00

(21)Application number : 2000-150746 (71)Applicant : NIPPON SYNTHETIC
CHEM IND CO LTD:THE

(22)Date of filing : 23.05.2000 (72)Inventor : HIRAI YOSHIAKI
YAKABE MASAHIRO
ASAI AKIRA

(54) INK JET RECORDING MEDIUM

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an ink jet recording medium with an ink accepting layer, the strength of which is high.

SOLUTION: This ink jet recording medium is produced by including a composition consisting of a polyvinyl alcohol-based resin (A), a titanate-based coupling agent (B) and an inorganic powder (C) in a base material and/or a coating layer on the surface of the base material.

書誌

- (19) 【発行国】 日本国特許庁 (J P)
(12) 【公堯種別】 公開特許公堯 (A)
(11) 【公開番号】 特開 2 0 0 1 - 3 2 8 3 4 5 (P 2 0 0 1 - 3 2 8 3 4 5 A)
(43) 【公開日】 平成 1 3 年 1 1 月 2 7 日 (2 0 0 1 . 1 1 . 2 7)
(54) 【発明の名称】 インクジェット用記録媒体
(51) 【国際特許分類第 7 版】

B41M 5/00
B41J 2/01
// D21H 19/48
27/00

【F I】

B41M 5/00 B
D21H 19/48
27/00 Z
B41J 3/04 101 Y

【審〇請求】 未請求

【請求項の数】 4

【出願形態】 O L

【全頁数】 5

- (21) 【出願番号】 特願 2 0 0 0 - 1 5 0 7 4 6 (P 2 0 0 0 - 1 5 0 7 4 6)
(22) 【出願日】 平成 1 2 年 5 月 2 3 日 (2 0 0 0 . 5 . 2 3)
(71) 【出願人】

【識別番号】 0 0 0 0 0 4 1 0 1

【氏名又は名称】 日本合成化学工業株式会社

【住所又は居所】 大阪府大阪市北区大淀中一丁目 1 番 8 8 号 梅田スカイビル タワーイースト

- (72) 【発明者】

【氏名】 平井 良明

【住所又は居所】 大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

- (72) 【発明者】

【氏名】 矢ヶ部 正博

【住所又は居所】大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

(72) 【発明者】

【氏名】 浅井 翠

【住所又は居所】大阪府茨木市室山 2 丁目 1 3 番 1 号 日本合成化学工業株式会社中央研究所内

【テーマコード（参考）】

2C056
2H086
4L055

【F ターム（参考）】

2C056 FC06
2H086 BA01 BA15 BA17 BA33 BA35 BA37
4L055 AG18 AG32 AG34 AG35 AG64 AH02 AH37 AH50 AJ04 BE07 BE08 FA11 FA19 GA09
要約

(57) 【要約】

【課題】 インク受理層の強度が高いインクジェット記録媒体を提供すること。

【解決手段】 (A) ポリビニルアルコール系樹脂、(B) チタネート系カップリング剤及び(C) 無機質粉体からなる組成物が、基材中及び／又は基材表面の塗工層中に含有されてなる。

請求の範囲

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 ポリビニルアルコール系樹脂 (A)、チタネート系カップリング剤 (B) 及び無機質粉体 (C) を含有する組成物が、基材中及び／又は基材表面の塗工層中に含有されてなることを特徴とするインクジェット用記録媒体。

【請求項 2】 チタネート系カップリング剤 (B) の含有量がポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100 重量部に \square して 0.01～10 重量部であることを特徴とする請求項 1 記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項 3】 無機質粉体 (C) の含有量がポリビニルアルコール系樹脂 (A) 100 重量部に \square して 10～1000 重量部であることを特徴とする請求項 1 または 2 記載のインクジェット用記録媒体。

【請求項4】 チタネート系カップリング剤（B）が、水溶性であることを特徴とする請求項1～3いずれか記載のインクジェット用記録媒体。

詳細な説明

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、インクジェット記録媒体に関し、更に詳しくは、インク受理層の強度が高いインクジェット記録媒体に関する。

【0002】

【従来の技術】 インクジェット記録方式は、小滴状にしたインクをノズルより飛翔させ、紙やPETなどの被記録媒体の表面に付着吸収させて、文字等の記録を行う方法で、高速印字ができる、多色印字ができる、印字時の音が少ない等の利点があるため、各種プリンター、FAXなどに多用されるようになってきた。また、インクジェット記録方式に使用される記録媒体に於ては、印字の高速化、高画質化に伴って、インクの高速吸収性、高吸収容量、インクのにじみの制御等、高度な特性が要求されるようになってきている。

【0003】 これらの要求を満たす方法として、特開昭62-158084号公報にはインク受理層に微粒子状シリカを用いることで高いインク吸収性、色再現性及び色濃度を持つインクジェット記録媒体を製造する方法が開示されているが、このように微粒子状シリカを用いてインク受理層を形成した場合には、インク受理層の強度が不足して、紙の裁断時にインク受理層の部分的剥離、粉体の脱落、あるいは印刷時に脱落した粉体がノズルに付着して目詰まりの原因となる、などの問題があった。これらの問題を解決する方法として、特開平11-165459号公報には、インク受理層に、微粒子状シリカなどの無機粉体、ポリビニルアルコール系樹脂及びシランカップリング剤からなる組成物を用いたインクジェット記録用紙が記載されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかしながら、かかる公報に記載の組成物は、一般に水と混合されて記録媒体の表面に塗工されるのであるが、その際にシランカップリング剤は水中で経時的に加水分解されるため、その性能を安定して発揮させるのが容易ではなく、また、これによって得られるインク受理層の性能も、最近のさらなる印字の高速化傾向の中では、強度面で不十分である恐れも生じており、更なる改良が望まれるところである。即ち、本発明の目的とするところは、インク受理層の強度が高いインクジェット記録媒体を提供することにある。

【0005】

【問題を解決するための手段】そこで、本発明者等は、かかる事情を鑑みて鋭意研究を重ねた結果、ポリビニルアルコール系樹脂（A）、チタネート系カップリング剤（B）及び無機質粉体（C）からなる組成物が、基材中及び／又は基材表面の塗工層中に含有されてなるインクジェット用記録媒体、特にインク受理層に該組成物が含有されてなるインクジェット用記録媒体が、上記の課題を解決することを見だし本発明を完成するに至った。

【0006】

【発明の実施の形態】本発明を以下に詳しく説明する。本発明に用いられるポリビニルアルコール系樹脂（A）は特に限定されるものではなく、一般的にはポリ酢酸ビニルの低級アルコール溶液をアルカリや酸などのケン化触媒によってケン化したケン化物又はその誘導体が用いられ、更には酢酸ビニルと共重合性を有する単量体と酢酸ビニルとの共重合体のケン化物等を用いることもでき、該単量体としては、例えばエチレン、プロピレン、イソブチレン、 α -オクテン、 α -ドデセン、 α -オクタデセン等のオレフィン類、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、マレイン酸、無水マレイン酸、イタコン酸等の不飽和酸類あるいはその塩あるいはモノ又はジアルキルエステル等、アクリロニトリル、メタアクリロニトリル等のニトリル類、アクリルアミド、メタクリルアミド等のアミド類、エチレンスルホン酸、アリルスルホン酸、メタアリルスルホン酸等のオレフィンスルホン酸あるいはその塩、アルキルビニルエーテル類、N-アクリルアミドメチルトリメチルアンモニウムクロライド、アリルトリメチルアンモニウムクロライド、ジメチルジアリルアンモニウムクロリド、ジメチルアリルビニルケトン、N-ビニルピロリドン、塩化ビニル、塩化ビニリデン、ポリオキシエチレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシプロピレン（メタ）アリルエーテルなどのポリオキシアルキレン（メタ）アリルエーテル、ポリオキシエチレン（メタ）アクリレート、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリレート等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリレート、ポリオキシエチレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシプロピレン（メタ）アクリルアミド等のポリオキシアルキレン（メタ）アクリルアミド、ポリオキシエチレン（1-（メタ）アクリルアミド-1, 1-ジメチルプロピル）エステル、ポリオキシエチレンビニルエーテル、ポリオキシプロピレンビニルエーテル、ポリオキシエチレンアリルアミン、ポリオキシプロピレンアリルアミン、ポリオキシエチレンビニルアミン、ポリオキシプロピレンビニルアミン等が挙げられる。

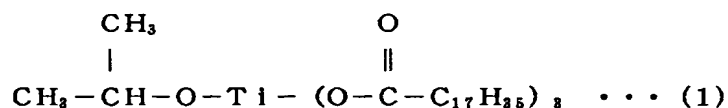
【0007】かかるポリビニルアルコール系樹脂（A）のケン化度は特に限定されないが、70～99.9モル％（更には80～99モル％、特には86～98モル％）が好ましく、かかるケン化度が70モル％未満では、塗工層の耐水性が低下し、逆に99.9モル％を越えると水性インクに \square するインク受理性が低下することがあり好ましくない。ま

た、平均重合度についても特に限定されないが、500～5000（更には1200～5000、特に1700～3000）が好ましく、かかる平均重合度が500未満では基材との密着性が低下することがあり、逆に5000を越えると基材へのコーティング時の塗工性が悪くなり好ましくない。

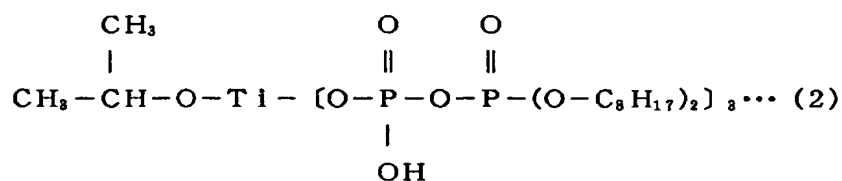
【0008】本発明に用いられるチタネート系カップリング剤（B）とは、一般に無機フィラーの表面改質剤として用いられるもので、加水分解によりTi—OH構造となり無機フィラーの表面と結合する機能を有する加水分解性アルコキシ基と、樹脂や溶剤などの有機物との親和性を有する疎水性基とを有するチタン系化合物である。かかる加水分解性アルコキシ基としては $C_m H_{2m+1} O-$ （mは1～8の整数）で表され、例えば、メトキシ基、エトキシ基、（イソ）プロポキシ基、（イソ）ブトキシ基、オクチロキシ基、チタンと二つの酸素原子で結合する $-O C_n H_{2n+1} O-$ （nは1～3の整数）で表されるアルキレングリコキシ基、 $-O C_p H_{2p+1} C(=O) O-$ （pは1～3の整数）で表されるオキシアルキレート基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。

【0009】また、疎水性基としては、 $-P(OH)(OR)_2$ で表される亜リン酸エステル基、 $-P(=O)(-OH)OP(=O)(OR)_2$ で表されるピロリン酸基、 $OC(=O)R$ で表される脂肪酸基（いずれもRは炭素数が8以上の長鎖アルキル基）、および $-(CH_2CH_2NH)_q H$ （qは1～8の整数）で表される—OHにエチレンイミンが付加した基などを挙げるができるが、これらに限定されるものではない。尚、チタンは4価であるため、上記加水分解性アルコキシ基と疎水性基の数はいずれも1～3個であり、その両者の和は4である。上記の如きチタネート系カップリング剤として具体的には、以下のような化合物を挙げるができる。

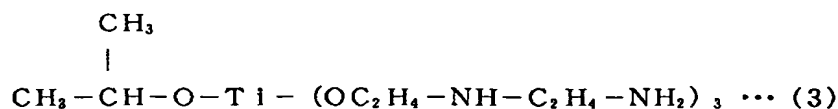
【0010】



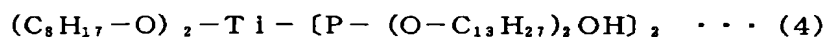
【0011】



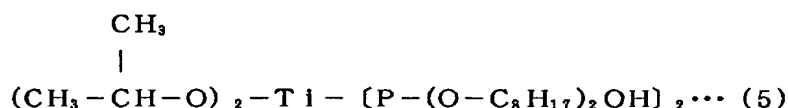
【0012】



【0013】



【0014】



【0015】本発明では、上記の如きチタネート系カップリング剤（B）が用いられるのであるが、基材（記録媒体）への塗工を考慮すれば、チタネート系カップリング剤（B）は、水溶性または水分散性のチタネート系カップリング剤を用いることが好ましく、上記の（3）式で表されるイソプロピルトリス（N-β-アミノエチルアミノエチル）チタネートが好ましいが、これに限定されるものではない。また、同様の目的で、ピロリン酸基を疎水性基として有するチタネート系カップリング剤の場合にトリエチルアミンのようなアミン化合物を併用して、これを水溶性にして用いることも可能である。

【0016】本発明に用いられる無機質粉体（C）としては、合成シリカ、コロイダルシリカ、アルミナ等の無機微粒子を挙げることができ、好適には非晶質合成シリカやコロイダルシリカなどのケイ素化合物が用いられる。かかる無機質粉体（C）の形状としては、球状、粒状、パウダー状、数珠状等が挙げられ、その平均粒子径としては、0.01～50 μm（更には0.05～30 μm、特に0.1～20 μm）が好ましく、かかる粒子径が0.01 μm未満では塗工液の流動性が低下して塗工性に欠けたり、またインクドット径が小さくなりすぎて印画濃度が低くなったりし、逆に50 μmを越えると塗工面の平滑性が低下して基材表面がざらついた状態となって好ましくない。また、かかる無機質粉体（C）の表面は、有機物あるいは無機物によってカチオン化処理されているものも、インクジェットインキの受理性の点で好ましい。

【0017】本発明に用いられる組成物は、上記の如き（A）～（C）を含有するもので、その含有割合は特に限定されないが、（A）100重量部に□する（B）の含有量は、0.01～10重量部（更には0.1～10重量部、特に1～5重量部）が好ましく、かかる含有量が0.01重量部未満では、インク受理層の強度の向上が十分に望めず、逆に10重量部を越えても配合量に見合った物性面での向上が見られず、経済的に不利となり好ましくない。

【0018】また、（A）100重量部に□する（C）の含有量は、0.1～1000重量

部（更には1～1000重量部、特には10～500重量部）が好ましく、かかる含有量が0.1重量部未満では文字のにじみが生じやすくなり、逆に1000重量部を越えるとインク受理層の強度が低下するため好ましくない。当然のことながら、OHP（オーバーヘッドプロジェクト）用フィルムのように透明性が要求される場合には無機微粒子の量を少なくし（具体量は0.1～10重量部程度）、また紙のように白色が要求される場合、或いはインク吸収量が多いことを要求される場合には、無機微粒子の量を多くする（具体量は10～50重量部程度）ことが望まれる。

【0019】本発明で用いられる組成物には、上記の（A）～（C）以外に必要な応じて、消泡剤、離型剤、界面活性剤（シリコン系、フッ素系、ポリエチレングリコール系等）、防腐剤、防虫剤、防錆剤、増粘剤等の公知の添加剤を添加することもでき、又本発明の特徴を損なわない範囲であれば他の紙加工剤、例えば、従来公知の他のポリビニルアルコール、澱粉、カルボキシメチルセルロース、アクリル系ラテックス、SBRラテックス等の樹脂も混合することができる。

【0020】本発明においては、上記の如き組成物が、基材中及び／又は基材表面の塗工層に含有されるのであるが、かかる基材（記録媒体）としては、特に制限はないが、例えば、上質紙、中質紙、（セミ）グラシン紙、光沢紙、コート紙、合成紙、PETシート、PVCシート、PEN（ポリエチレンナフタレート）シート、PETフィルム、PVCフィルム、PENフィルムなどが好適に用いられる。

【0021】かかる基材に組成物を塗工するにあたっては、サイズプレスコート、ロールコーター法、エヤードクター法、ブレードコーター法、ゲートロールコーター法等の公知の任意の方法が採用されるが、該組成物を塗工するときは、固形分が1～70重量%（更には2～60重量%、特に5～50重量%）の水溶液とすることが好ましく、かかる固形分が、1重量%未満では、付着量が少なく、印画濃度や表面紙力強度も低く実用性に乏しいものとなり、逆に70重量%を越えると塗工液の粘度が高くなるため、塗工が困難になり、また塗工斑も生じるために好ましくない。基材に塗工される樹脂組成物の塗布量は、固形分換算で0.1～40 g/m²、特に好ましくは0.5～20 g/m²程度になるようにするのが適当である。かくして、該組成物が基材中及び／又は基材表面の塗工層に含有され、該塗工層がインク受理層となり、本発明のインクジェット用記録媒体が得られるのである。尚、かかるインク受理層の表面にポリビニルアルコール系樹脂からなるトップコート層を設けることも可能である。

【0022】

【実施例】以下、実施例を挙げて本発明を具体的に説明する。尚、実施例中、「部」、

「％」とあるのは、特にことわりのない限り重量基準を示す。

【0023】実施例1 PVA [平均重合度1700、ケン化度88モル％] 100部を水270部に溶解させたものと、チタネート系カップリング剤としてイソプロピルトリス(N-β-アミノエチルアミノエチル)チタネート(味の素社製『プレナクトKR4』) 3部を水1500部に溶解させたものとを混合し、これに非晶質の合成シリカ(トクヤマ社製『ファインシール』、形状:球形、粒子径:5μm) 300部を添加し、ホモジナイザーにて攪拌混合して水分散液を得た。

【0024】次いで、得られた水分散液を塗工液とし、坪量64 g/m²の上質紙に、75μmのアプリケーターで塗工し、その後熱風乾燥機中で105℃で10分間乾燥させて、本発明のインクジェット用記録媒体を得た。得られたインクジェット用記録媒体に於いて、以下の要領でインク受理層の表面強度の評価を行った。

【0025】(インク受理層の表面強度)セロハンテープ(ニチバン社製、幅18mm)を塗工表面に貼り付け、その上からハンドローラ(重量2kg)を5往復させて荷重をかけ、これを島津製作所社製オートグラフ『AG-100』にて180度方向に剥離(テストスピード100mm/分)させ、その際の剥離強度(gf/mm)を求めた。

【0026】実施例2 実施例1において、チタネート系カップリング剤の添加量を2部とした以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0027】実施例3 実施例1において、チタネート系カップリング剤としてイソプロピルトリス(ジオクチルバイロホスフェート)チタネート(味の素社製『プレナクトKR38S』)を用いた以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0028】実施例4 実施例1において、PVAのケン化度を98モル％に変更した以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0029】実施例5 実施例1において、PVAの平均重合度を2600に変更した以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0030】実施例6 実施例1において、PVAに代えてマレイン酸変性PVA[平均重合度1700、鹼化度98モル％、マレイン酸ユニット含有量2.0モル％]を用いた以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0031】実施例7 実施例1において、PVAに代えてアセトアセチル化PVA[平均重合度1700、鹼化度94モル％、アセト酢酸エステル基含有量4.0モル％]を用いた以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0032】実施例8 実施例1において、PVAに代えてカチオン化PVA[平均重合度

1700、酸化度94モル%]を用いた以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0033】比較例1実施例1において、チタネート系カップリング剤(B)を配合しなかった以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。

【0034】比較例2実施例1において、チタネート系カップリング(B)の代わりにシランカップリング剤(γ -グリシドキシプロピルトリメトキシシラン)を用いた以外は同様に行ってインクジェット用記録媒体を得て、同様に評価を行った。実施例及び比較例の評価結果を表1に示す。

【0035】

〔表1〕

	剥離強度 (gf/mm)
実施例1	10.5
〃 2	13.5
〃 3	10.3
〃 4	9.8
〃 5	13.6
〃 6	9.3
〃 7	11.2
〃 8	10.9
比較例1	5.9
〃 2	7.1

【0036】

【発明の効果】本発明のインクジェット用記録媒体は、ポリビニルアルコール系樹脂、チタネート系カップリング剤及び無機質粉体からなる組成物が、基材中及び／又は基材表面の塗工層（インク受理層）中に含有されているため、これまで課題とされてきたインク受理層の強度を改善でき、更にインクの吸収性、耐フェザリング性、耐湿性にも優れており、インクジェット用の記録媒体に大変有用であるが、インクジェット式以外にも、水性インクを用いたペンプロッターのような記録機器や筆記器具等に用いることも可能である。